

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-298527

(43)Date of publication of application : 10.11.1998

(51)Int.Cl.

C09J163/02  
// C08G 59/22  
C08G 59/54

(21)Application number : 09-107427

(71)Applicant : ASAHI DENKA KOGYO KK

(22)Date of filing : 24.04.1997

(72)Inventor : AKIMOTO KOJI  
KOSHO KENJI  
ABE MANABU

## (54) EPOXY RESIN-BASED ADHESIVE COMPOSITION

(57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain the subject composition excellent in adhesiveness especially at high temperature, by using an epoxy resin as a main agent and a specific modified amidoamine as a curing agent.

**SOLUTION:** This composition is obtained by compounding (A) an epoxy resin [e.g. an alkylidene bisphenol polyglycidyl ether of the formula [(R3 and R4 are each H or an alkyl; (m) is 0-2)] as a main agent with (B) a modified amidoamine of the formula, A-NH-CO-CH(R)CH2-NH-B [A and B are each the residue after removal of one amino group from a polyamine compound (e.g. an aliphatic amine) containing a bifunctional or polyfunctional amino group; R is H or alkyl] as a curing agent. Preferably 100 pts.wt. of the component A is compounded with 5-150 pts.wt. of the component B. The composition is used together with a coupling agent (e.g. vinyltriethoxysilane) to give a composition excellent adhesion retaining properties at high temperature.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-298527

(43) 公開日 平成10年(1998)11月10日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>  
C 0 9 J 163/02  
// C 0 8 G 59/22  
59/54

識別記号

F I  
C 0 9 J 163/02  
C 0 8 G 59/22  
59/54

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平9-107427

(22) 出願日 平成9年(1997)4月24日

(71) 出願人 000000387

旭電化工業株式会社

東京都荒川区東尾久7丁目2番35号

(72) 発明者 秋本 耕司

埼玉県南埼玉郡菖蒲町昭和20番地 旭電  
化工業株式会社内

(72) 発明者 古庄 憲治

埼玉県南埼玉郡菖蒲町昭和20番地 旭電  
化工業株式会社内

(72) 発明者 阿部 学

埼玉県南埼玉郡菖蒲町昭和20番地 旭電  
化工業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 羽鳥 修

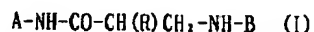
(54) 【発明の名称】 エポキシ樹脂系接着性組成物

(57) 【要約】

【課題】 接着性、特に高温下での接着性などが著しく改善されたエポキシ樹脂系接着性組成物を提供すること。

【解決手段】 本発明のエポキシ樹脂系接着性組成物は、エポキシ樹脂および下記【化1】の一般式(1)で表される変性アミドアミンからなるものである。

【化1】



(式中、A、Bは2価以上のアミノ基を有するポリアミン化合物のアミノ基を1個除いた残基、RはHまたはアルキル基を表す。)

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 エポキシ樹脂および下記〔化 1〕の一般

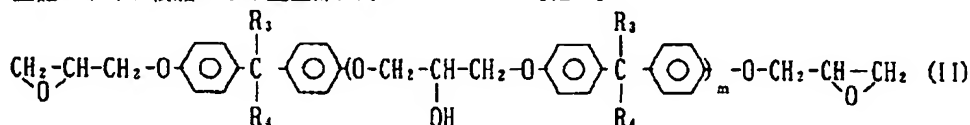
式 (I) で表される変性アミドアミンからなるエポキシ\*



(式中、AおよびBはそれぞれ2個以上のアミノ基を有するポリアミン化合物のアミノ基を1個除いた残基を表し、Rは水素原子またはアルキル基を表す。)

【請求項2】 上記一般式（I）におけるAおよびBで表される残基を構成するポリアミン化合物が、脂肪族ポリアミンである請求項1記載のエポキシ樹脂系接着性組成物。

【請求項 3】 更に、シラン系カップリング剤の少なくとも一種を、上記エポキシ樹脂 100 重量部に対して ※



(式中、R<sub>1</sub>およびR<sub>2</sub>は各々独立に水素原子またはアルキル基を示し、mは0～20を示す。)

【請求項5】 金属を基材とする用途に用いることを特徴とする請求項1～4の何れかに記載のエポキシ樹脂系接着性組成物。

## 【発明の詳細な説明】

**【0 0 0 1】**

【発明の属する技術分野】本発明は、エポキシ樹脂系接着性組成物に関し、詳しくは、硬化剤として特定の変性アミドアミンを使用してなる、接着性、特に高温下での接着性に優れたエポキシ樹脂系接着性組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術および発明が解決しようとする課題】自動車、船舶、航空機などの構造部材を接合するための方法としては、ボルトやリベットなどの機械的接合、アーク溶接やスポット溶接などの融着などの方法があるが、接着剤を用いた接合は接着面を広くできるため繰り返し疲労に対する抵抗性が大きく、異種材料間での接合が可能であり、また、軽量化が図れるなどの長所を有する。

【0003】ところが構造用接着剤を用いた方法においては、耐久性、特に熱による影響での耐久性が不十分であるという欠点があった。

**【0004】**エポキシ樹脂は、金属、石材、コンクリート、プラスチックなどの被着体に対する優れた接着性や耐久性に対する信頼性から、自動車、車両、航空機、電機、電子、建築、土木などの広範囲な工業分野で構造用接着剤として利用されてきた。

【0005】これまでに、例えば、特開平6-287410号公報には、特定のアクリル系重合体樹脂微粒子、

\*樹脂系接着性組成物。

【化1】

※0.01～10重量部配合してなる請求項1または2記載のエポキシ樹脂系接着性組成物。

【請求項4】 上記エポキシ樹脂が、下記〔化2〕の一般式(II)で表されるエポキシ樹脂である請求項1～3の何れかに記載のエポキシ樹脂系接着性組成物。

【化2】

特定のリン酸トリエステル、ビスフェノール型エポキシ樹脂および熱活性型硬化剤からなるエポキシ樹脂系構造接着組成物が提案されており、特開平6-287411号公報には、ビスフェノール型エポキシ樹脂、熱活性型硬化剤、ジベンジリデンソルビトール、アクリル系コア／シェル重合体等および特定のリン酸トリエステルからなるエポキシ樹脂系構造接着組成物が提案されているが、特に高温下での接着性に関しては未だ満足できる性能のものは得られていなかった。

【0006】また、特開平5-22258号公報には、  
接着性付与剤としてブロックイソシアネートと、 $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸またはそのエステルとポリアミン化合物より得られる変性アミドアミンを用いてなる塩化ビニルプラスチゾル組成物が提案されているが、ここで使用される変性アミドアミンをエポキシ樹脂の硬化剤として使用しうることに関しては全く記載されていない。

【０００７】従って、本発明の目的は、接着性、特に高温下での接着性などが著しく改善されたエポキシ樹脂系接着性組成物を提供することにある。

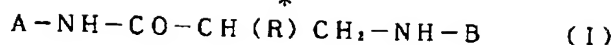
【 0 0 0 8 】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、鋭意検討を重ねた結果、主剤としてエポキシ樹脂、硬化剤として特定の変性アミドアミンを使用することによって、上記目的を達成し得ることを知見した。

【0009】本発明は、上記知見に基づきなされたもので、エポキシ樹脂および下記〔化3〕（前記〔化1〕と同じ）の一般式（I）で表される変性アミドアミンからなるエポキシ樹脂系接着性組成物を提供するものである。

\* 【化3】

\*



【 0 0 1 1 】

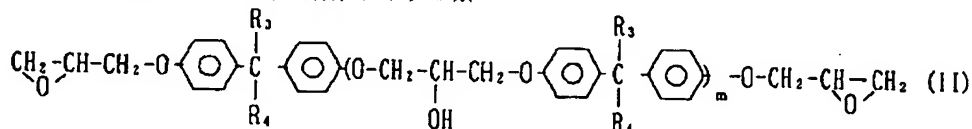
※ドロフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、エンドメチレン

10 テトラヒドロフタル酸等の脂肪族、芳香族または脂環族多塩基酸のグリシジルエステル類およびグリシジルメタクリレート単独重合体または共重合体；N，N-ジグリシジルアニリン、ビス（4-（N-メチル-N-グリシジリアミノ）フェニル）メタン等のグリシジリアミノ基を有するエポキシ化合物；ビニルシクロヘキセンジエポキシド、ジシクロペンタジエンジエポキシド、3，4-エポキシシクロヘキシルメチル-3，4-エポキシシクロヘキサノールエポキシド、3，4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル-3，4-エポキシ-6-メチルシクロヘキサノールエポキシド、ビス（3，4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル）アジペート等の環状オレフィン化合物のエポキシ化合物；エポキシ化ポリブタジエン、エポキシ化スチレン-ブタジエン共重合体等のエポキシ化共役ジエン重合体、トリグリシジルイソシアヌレート等の複素環化合物があげられる。

(前記【化2】と同じ)の一般式(II)で表されるエポキシ樹脂(アルキリデンビスフェノールのポリグリシジルエーテル)を用いた場合に、耐食性、基材への密着性などに優れるエポキシ樹脂組成物が得られるので好ましい。

【0014】

【化4】



(式中、R<sub>1</sub>およびR<sub>2</sub>は各々独立に水素原子またはアルキル基を示し、mは0～20を示す。)

【0015】上記一般式(II)中のR<sub>3</sub> およびR<sub>4</sub> で表されるアルキル基としては、例えば、メチル、エチル、プロピル、ブチルなどの基が挙げられる。

ダイマー酸、NBR、ウレタン、タンニン酸などによる各種変性品を使用することもできる。

【0016】また、上記エポキシ樹脂として、リン酸、

【0017】本発明に使用される上記一般式（I）で表される変性アミドアミンは、上記エポキシ樹脂の硬化剤

として用いられるものである。上記一般式(I)中、Rで表されるアルキル基としては、例えば、メチル、エチル、プロピルなどの基があげられ、AおよびBで表される残基を構成することのできるポリアミン化合物としては、例えば、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ヘキサメチレンジアミン、ポリオキシプロピレンジアミン、ポリオキシプロピレントリアミン等の鎖状脂肪族アミン；メンセンジアミン、イソホロンジアミン、ビス(4-アミノ-3-メチルシクロヘキシル)メタン、ジアミノジシクロヘキシルメタン、ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、N-アミノエチルピペラジン、3, 9-ビス(3-アミノプロピル)-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ(5, 5)ウンデカン等の環状脂肪族アミン；m-キシレンジアミン等の芳香脂肪族アミン；メタフェニレンジアミン、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルスルホン、ジアミノジエチルメチルフェニルメタン、 $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ビス(4-アミノフェニル)-p-ジイソプロピルベンゼン等の芳香族ポリアミンなどがあげられ、特に、脂肪族アミン(鎖状脂肪族アミン、環状脂肪族アミンまたは芳香脂肪族アミン)を用いることで優れた接着性が得られるため好ましい。

【0018】上記一般式(I)で表される変性アミドアミンは、例えば、 $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和カルボン酸またはそのエステル化合物1モルに対して、前記ポリアミン化合物を好ましくは1.5~2.5モル、更に好ましくは1.8~2.2モル反応させることにより容易に得られる。この反応は、ポリアミン化合物がビニル基と反応する第1段反応と、ポリアミン化合物がカルボキシル基またはエステル基と反応する第2段反応により起こり、第1段反応は、常圧下に70℃以下、好ましくは30℃以下にて $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和カルボン酸またはそのエステル化合物を前記ポリアミン化合物に滴下することで行なわれ、第2段反応は、常圧下に120~200℃、好ましくは140~180℃にて1~10時間、好ましくは1.5~5時間かけて行なうことで得られる。しかしその製法については特に限定されるものではない。

【0019】ここで、上記 $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和カルボン酸またはそのエステル化合物としては、例えば、アクリル酸、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸イソブチル、メタリル酸、メタクリル酸t-ブチルなどがあげられる。

【0020】また、上記変性アミドアミンには、ダイマー酸などのジカルボン酸を常法により反応させてポリアミドアミンとしたり、エポキシ樹脂付加変性あるいはアクリロニトリル等を付加させてミカエル付加変性などの変性を施すことが可能である。

【0021】上記変性アミドアミンは、エポキシ樹脂100重量部に対し、好ましくは5~150重量部、更に

好ましくは10~100重量部配合される。該変性アミドアミンの配合量が5重量部未満では、硬化速度が著しく不十分なため好ましくなく、150重量部よりも多い場合には、無意味であるばかりでなく、むしろ硬化物性(接着性)に悪影響を与えるおそれがあるため好ましくない。

【0022】また、本発明のエポキシ樹脂系接着剤組成物には、通常のエポキシ樹脂用の硬化剤も併用することができ、そのような硬化剤としては、例えば、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ポリオキシプロピレンジアミン、ポリオキシプロピレントリアミン等の鎖状脂肪族アミン；メンセンジアミン、イソホロンジアミン、ビス(4-アミノ-3-メチルジシクロヘキシル)メタン、ジアミノジシクロヘキシルメタン、ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、N-アミノエチルピペラジン、3, 9-ビス(3-アミノプロピル)-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ(5, 5)ウンデカン等の環状脂肪族アミン；m-キシレンジアミン等の芳香脂肪族アミン；メタフェニレンジアミン、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルスルホン、ジアミノジエチルジメチルフェニルメタン、 $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ビス(4-アミノフェニル)-p-ジイソプロピルベンゼン等の芳香族ポリアミンなどのポリアミン硬化剤、これらポリアミン類とダイマー酸などのジカルボン酸とを常法によって反応させて得られるポリアミドポリアミン硬化剤、または、これらポリアミン類にエポキシ樹脂を付加させたエポキシ付加変性ポリアミン硬化剤あるいはアクリロニトリル等を付加させたミカエル付加変性ポリアミン硬化剤などがあげられ、さらにジシアンジアミド、酸無水物、イミダゾール類などの潜在性硬化剤も使用できる。

【0023】本発明のエポキシ樹脂系接着性組成物には、カップリング剤を併用することによって、高温下での接着保持性のより優れたものが得られるため好ましい。

【0024】上記カップリング剤としては、例えば、シラン系、チタネート系、アルミニウム系などのカップリング剤あげられるが、とりわけシラン系カップリング剤が好ましく、該シラン系カップリング剤としては、例えば、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトルククロシラン、 $\gamma$ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -[ビス( $\beta$ -ヒドロキシエチル)]アミノプロピルトリエトキシシランなどがあげられる。上記カップリング剤は、エポキシ樹脂100重量部に対して、0.01~10重量部配合されることが好ましい。

【0025】また、本発明のエポキシ樹脂系接着性組成物には、必要に応じて、硬化促進剤、充填剤、顔料、弾

性付与剤などを配合することができる。

【0026】上記硬化促進剤としては、例えば、アルコール系、フェノール系、メルカプタン系、ジメチルウレア系、脂肪族系、イミダゾールなどの各種硬化促進剤があげられる。

【0027】上記充填剤としては、例えば、ガラス繊維、セルロース、ケイ砂、セメント、カオリン、クレー、水酸化アルミニウム、ベントナイト、タルク、シリカ、微粉末シリカ、二酸化チタン、炭酸カルシウム、カーボンブラック、グラファイト、酸化鉄、歴青物質等が

【0028】上記顔料としては、例えば、二酸化チタン、リサーチ、リトボン、酸化亜鉛、カーボンブラックなどがあげられる。

【0029】上記弾性付与剤としては、例えば、アクリルゴム、カルボキシ変性ニトリルゴム、ポリウレタン樹脂、シリコーン樹脂などがあげられる。

【0030】また、本発明のエポキシ樹脂系接着性組成物は、取扱い性を向上させるために、溶剤に溶解して溶液としたり、エマルジョンとするなどすることもできる。

【0031】上記溶剤としては、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン系；酢酸エチル、酢酸ブチル、アセト酢酸エチル、2-エトキシエチルアセテート等のエステル系；ジエチレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート等のエーテル系；ベンゼン、キシレン、トルエン、アミルベンゼン、イソプロピルベンゼン、エチルベンゼン、メシチレン等の芳香族炭化水素系；ヘキサン、オクタン、デカン、ドデカン等の脂肪族炭化水素系；シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン等の脂環族炭化水素系；N、N-ジメチルホルムアミド、N、N-ジメチルアセトアミド、テルペン類などが使用でき、これらの溶剤は、任意に2種以上の混合溶剤として用いることも可能である。

【0032】本発明のエポキシ樹脂系接着性組成物には、さらに必要に応じて、潤滑剤、帯電防止剤、増粘剤、チキソトロピック剤、分散剤、難燃剤、消泡剤、反応性または非反応性の希釈剤などの常用のエポキシ樹脂用の添加剤を使用することもできる。

【0033】本発明の組成物の好ましい配合組成は、エポキシ樹脂100重量部に対して、上記変性アミドアミン5～150重量部を含有する組成である。また、本発明の組成物の更に好ましい配合組成は、エポキシ樹脂100重量部に対して、上記変性アミドアミン5～150重量部およびシランカップリング剤0.01～10重量部を含有する組成である。

【0034】本発明のエポキシ樹脂系接着性組成物を用

いて被着体（基材）を接着する方法としては、例えば、エポキシ樹脂を主体とする主剤成分および上記変性アミドアミンを主体とする硬化剤成分を混練機を用いて混練し、得られた組成物を接着面に塗布して被着体を接合し、必要に応じて加熱して乾燥する等の方法が挙げられる。

【0035】ここで用いられる上記混練機としては、例えば、チェンジ缶型ミキサー、プラネタリーミキサー、ディスパー、ヘンシェルミキサー、ニーダー、インクロー、押出し機などがあげられる。

【0036】また、上記被着体に本発明の組成物を塗布する際の塗布方法は、例えば、スプレー、シーラーガン、刷毛塗り、コーダーなどによって行なわれる。

【0037】本発明のエポキシ樹脂系接着性組成物は、例えば、金属、プラスチック、ゴム、ガラス、木、紙、皮革、布などの基材の接合に適用することができるが、特に、金属と金属、金属とプラスチック、金属とゴムなどのように金属を基材とした場合に好適に使用することができる。

【0038】上記金属基材としては、例えば、アルミニウム、チタン、ステンレス、軟鋼、めっき鋼などがあげられ、これらは、アセトン、アルコール等の有機溶剤での脱脂、プラスト処理、アルカリ洗浄、リン酸塩処理、クロメート処理、フッ化塩処理等の各種表面処理を施すこともできる。

【0039】上記プラスチック基材としては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル等の汎用樹脂、ポリアミド、ポリカーボネート、ABS樹脂、FRP樹脂等のエンジニアリングプラスチック、エポキシ樹脂、ポリウレタン樹脂等の熱硬化性樹脂などがあげられる。

【0040】上記ゴム基材としては、例えば、天然ゴム、イソpreneゴム、ブタジエンゴム、スチレンブタジエンゴム、アクリロニトリルブタジエンゴム、アクリルゴム、フッ素ゴムなどがあげられ、これらは未加硫ゴムでも加硫ゴムでもよい。

【0041】

【実施例】以下、実施例により本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0042】実施例1

（金属—金属の接着）接着剤として下記の主剤成分と硬化剤成分とをエポキシ当量/活性水素当量が1/1となるように混合した混合物を用い、被着体として厚さ1.0mmの鋼板（JIS G-3141 圧延鋼板片面#280研磨板）と厚さ1.0mmの鋼板（前同）とから規定の大きさの試験片を作成し、被着後100℃で15分加熱して接着し、JIS K-6850に順じて引張せん断接着強さ試験（kgf/cm<sup>2</sup>）を測定し、JIS K-6854（kgf/25mm）に順じてT字剥離強度を測定した（25℃）。また、接着後の試験片を

恒温乾燥機に入れ、100℃で5時間放置し、その温度  
での引張せん断接着強さおよびT字剥離強度を測定し \*

\*た。それらの結果を下記〔表1〕に示す。

【0043】

〔主剤〕

重量%

EP-4100 (旭電化工業(株) 製ビスフェノールA型エポキシ樹脂 70  
、エポキシ当量190)

ハカ CTBN 1300X8 (宇部興産(株) 製カルボキシ変性ニトリルゴム) 29  
γ-アミノプロピルトリエトキシシラン 1

【0044】

〔硬化剤〕

重量%

アミン化合物(下記〔表1〕参照)

100

【0045】

【表1】

		実 施 例						比 較 例		
		1-1	1-2	1-3	1-4	1-5	1-6	1-1	1-2	1-3
ア ミ ン 化 合 物	PA-1 <sup>*1</sup>	○				○	○			
	PA-2 <sup>*1</sup>		○							
	PA-3 <sup>*1</sup>			○						
	PA-4 <sup>*1</sup>				○					
	PA-5 <sup>*2</sup>					○		○		
	PA-6 <sup>*2</sup>						○		○	
	PA-7 <sup>*2</sup>									○
試 験 結 果	接着強さ 25℃	230	227	243	231	230	240	140	160	250
	100℃	220	210	240	210	220	240	50	80	30
	剥離強度 25℃	21.9	22.1	22.0	21.6	22.1	23.1	11.9	13.9	22.6
	100℃	15.2	14.8	20.1	15.2	14.6	20.5	0.0	4.8	0.0

【0046】上記〔表1〕中のアミン化合物の詳細は、  
以下に示す通りである。

\*1: A-NH-CO-CH(R)CH<sub>2</sub>-NH-B

〔前記一般式(I)〕

PA-1 R=-H

A, B=ジエチレントリアミンの残基

PA-2 R=-H

A, B=テトラエチレンペンタミンの残基

PA-3 R=-H

A, B=イソホロンジアミンの残基

PA-4 R=-CH<sub>3</sub>

A, B=テトラエチレンペンタミンの残基

【0047】

\*2 PA-5 トリエチレンテトラミン

PA-6 イソホロンジアミン

PA-7 パーサミド140 (富士化成(株) 製ポリ

〔主剤〕

重量%

EP-4100(旭電化工業(株) 製ビスフェノールA型エポキシ樹脂) 40

アミドアミン)

【0048】\*3 PA-1/PA-5=4/1

PA-1/PA-6=4/1

【0049】実施例2

(金属-ゴムの接着) 接着剤として下記の主剤成分と硬化剤成分とをエポキシ当量/活性水素当量が1/1となるように混合した混合物を用い、被着体として厚さ1.0mmの鋼板(実施例1で用いたものと同じ)と厚さ0.5mmの硫黄加硫ニトリルゴムフィルムとから規定の大きさの試験片を作成し、被着後100℃で15分加熱して接着し、JIS K-6850に順じて引張せん断接着強さ(kgf/cm<sup>2</sup>)を測定した(25℃)。また、接着後の試験片を恒温乾燥機に入れ、100℃で5時間放置し、その温度での引張せん断接着強さを測定した。それらの結果を下記〔表2〕に示す。

【0050】

重量%



11  
タルク  
γ-アミノプロピルトリエトキシシラン

12  
59  
1

【0051】

[硬化剤]  
アミン化合物（下記〔表2〕参照）  
タルク  
炭酸カルシウム  
カーボンブラック

重量%  
50  
30  
15  
5

【0052】

【表2】

		実 施 例						比 較 例		
		2-1	2-2	2-3	2-4	2-5	2-6	2-1	2-2	2-3
ア ミ ン 化 合 物	PA-1	○				○	○			
	PA-2		○							
	PA-3			○						
	PA-4				○					
	PA-5					○		○		
	PA-6						○		○	
	PA-7									○
試 験 結 果	接着強さ 25℃	15 <sup>*4</sup>	15 <sup>*5</sup>	15 <sup>*5</sup>	15 <sup>*5</sup>	15 <sup>*5</sup>	15 <sup>*5</sup>	15 <sup>*5</sup>	15 <sup>*5</sup>	15 <sup>*5</sup>
	100℃	15 <sup>*5</sup>	13	15 <sup>*5</sup>	15	15 <sup>*5</sup>	15 <sup>*5</sup>	0	0	0

【0053】尚、上記〔表2〕中の\*4及び\*5は、次のことを意味する。

\*4: PA-1/PA-5=4/1

PA-1/PA-6=4/1

\*5: ゴム部分で材料が破壊された。

## 【0054】実施例3

（金属プラスチックの接着）接着剤として下記の主剤成分と硬化剤成分とをエポキシ当量/活性水素当量が1/1となるように混合した混合物を用い、被着体として厚さ1.0mmの鋼板（実施例1で用いたものと同じ）\*

[主剤]

EP-4100(旭電化工業(株)製ビスフェノールA型エポキシ樹脂) 40

タルク

γ-アミノプロピルトリエトキシシラン

重量%

40

59

1

【0056】

[硬化剤]

アミン化合物（下記〔表3〕参照）

タルク

重量%

60

40

【0057】

【表3】

\*と厚さ1.0mmのポリエステルガラス（日本テストパ  
ネル社仕様武蔵野化成産品：ガラス繊維強化不飽和ポリエ  
ステル樹脂）とから規定の大きさの試験片を作成し、被  
着後100℃で15分加熱して接着し、JIS K-6  
850に順じて引張せん断接着強さ（kgf/cm<sup>2</sup>）  
を測定した（25℃）。また、接着後の試験片を恒温乾  
燥機に入れ、100℃で5時間放置し、その温度での引  
張せん断接着強さを測定した。それらの結果を下記〔表  
3〕に示す。

【0055】

13

14

		実 施 例						比 較 例		
		3-1	3-2	3-3	3-4	3-5	3-6	3-1	3-2	3-3
ア ミ ン 化 合 物	PA-1	○				○	○			
	PA-2		○							
	PA-3			○						
	PA-4				○					
	PA-5					○		○		
	PA-6						○		○	
	PA-7									○
試 験 結 果	接着強さ 25℃	材破	材破	材破	材破	材破	材破	材破	材破	材破
	100℃	材破	材破	材破	材破	材破	材破	0.0	0.0	0.0

【0058】尚、上記〔表3〕中の\*6及び\*7は、次のことを意味する。

\*6 PA-1/PA-5=4/1

PA-1/PA-6=4/1

\*7 材破：ポリエステルガラス部分が破壊されて測定不能である。

【0059】上記の実施例及び比較例から明らかなように、エポキシ樹脂とトリエチレンテトラミン、イソホロンジアミン等の通常のポリアミン化合物を組み合わせるエポキシ樹脂系接着性組成物を使用した場合（比較例1-1、1-2、2-1、2-2、3-1、3-2）、金属と金属、金属とゴムあるいは金属とプラスチックなどのように金属を基材とするときの接着性は不十分であり、さらに高温下ではその性能は低下し、また、

エポキシ樹脂用の硬化剤として公知のポリアミドアミン化合物を組み合わせた場合（比較例1-3、2-3、3-3）には、常温における接着性は向上するものの、高温下ではその性能は著しく低下する。

【0060】これに対して、硬化剤として本発明に係る前記一般式（I）で表される変性アミドアミンを用いることによって、常温での接着性に優れ、高温下においてもその性能はほとんど低下することなく優れた接着性を示す（実施例1-1～1-6、2-1～2-6、3-1～3-6）。

【0061】

【発明の効果】本発明のエポキシ樹脂系接着性組成物は、耐熱接着性に優れており、構造用接着剤として有効に使用することが可能である。